

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

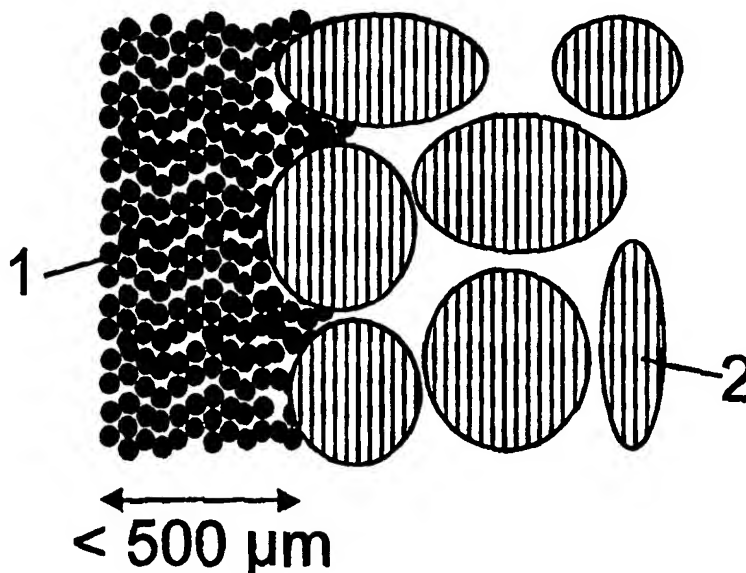
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C23C 24/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/48077 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/00594 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1998 (27.02.98) (30) Prioritätsdaten: 197 16 595.8 21. April 1997 (21.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUCHKREMER, Hans, Peter [DE/DE]; Im Mühlenkamp 31, D-52525 Heinsberg (DE). STÖVER, Detlev [DE/DE]; Taubenforst 9, D-52382 Niederzier (DE). SCHIRBACH, Arno [DE/DE]; Dürener Strasse 464 c, D-52249 Eschweiler (DE). SCHLIEBACH, Günther [DE/DE]; Schloßstrasse 16, D-52428 Jülich (DE). MALLENER, Werner [DE/DE]; Jülicher Strasse 82, D-40477 Düsseldorf (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht - Patente (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: THIN, FINE PORED METAL LAYER

(54) Bezeichnung: DÜNNE, FEINPORIGE METALLSCHICHT

(57) Abstract

The invention relates to a metal layer with open porosity and with a maximum thickness of 500 μm , whereby the diameter of the through pores is at most a twelfth of the thickness of the layer. In order to produce a metal layer with open porosity, a suspension containing metal powder, dispersant as well as substances for adjusting the viscosity is deposited in layers on a support, dried and then sintered. The thickness of the suspension layer deposited on the support must be such that the thickness of the metal layer after sintering is at least three times the diameter of the metal powder.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Metallschicht mit offener Porosität sowie mit einer Schichtdicke von maximal 500 μm , wobei der Durchmesser der durchgehenden Poren maximal ein Zwölftel der Schichtdicke beträgt. Zur Herstellung der Metallschicht mit offener Porosität wird eine Suspension, die Metallpulver, Dispergator sowie Substanzen zur Anpassung der Viskosität aufweist, auf einen Träger schichtförmig aufgebracht, getrocknet und anschließend gesintert. Die Schichtdicke der auf den Träger aufgetragenen Suspension ist dabei so zu wählen, daß die Schichtdicke der Metallschicht nach der Sinterung wenigstens dreimal so dick wie der Pulverdiameter des Metallpulvers ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

B e s c h r e i b u n g

Dünne, feinporige Metallschicht

Die Erfindung betrifft eine Metallschicht mit offener Porosität.

Bekannt sind aus Gewebe und Vlies bestehende poröse Metallschichten der eingangs genannten Art, die insbesondere als Filter eingesetzt werden.

Bei Filtern sind kleine Schichtdicken anzustreben, um unerwünschte Strömungswiderstände zu minimieren. Es gibt ca. 100 μm dünne, aus Gewebe bestehende metallische Filter, die dann allerdings nachteilhaft verhältnismäßig große Poren aufweisen. Auch müssen zur Herstellung entsprechend dünne und daher teure Drähte verwendet werden. Die hieraus hergestellten Gewebe sind folglich ebenfalls entsprechend teuer.

Wird ein metallisches Vlies eingesetzt, so können zwar kleine Porengrößen im Mikrometerbereich erzielt werden. Dann beträgt die Vliesdicke jedoch wenigstens einen halben Millimeter. Die Schichtdicken der vorgenannten Vliese können ferner nicht sehr genau gefertigt werden. Verhältnismäßig große Toleranzen müssen hingenommen werden.

Alternativ zum Metall werden u. a. Keramiken und Kunststoffe als Filtermaterialien verwendet. Keramische Fil-

ter sind jedoch ebenfalls relativ dick, und es tritt ein entsprechend großer Strömungswiderstand auf. Auch ist die Duktilität nicht gewährleistet. Für viele Einsatzzwecke stellt des weiteren die Sprödigkeit des keramischen Werkstoffs einen Nachteil dar.

Wird Kunststoff als Filtermaterial eingesetzt, so sind keine erhöhten Betriebstemperaturen möglich. Für einige Anwendungszwecke stellt Kunststoff kein geeignetes Filtermaterial dar, da dieser nicht den Anforderungen entsprechend sterilisiert werden kann, die z. B. im medizinischen oder im Lebensmittelbereich erforderlich sind. Die Wiedereinsetzbarkeit des Filters ist in diesen Fällen nicht möglich.

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung einer temperaturbeständigen, sterilisierbaren, einfach und reproduzierbar herzustellenden Metallschicht mit durchgehender Porosität, die duktil, mechanisch stabil und elastisch ist und bei der - sofern sie als Filter eingesetzt wird - geringe Strömungsdruckverluste auftreten. Ferner sollen Mikrofiltrationsaufgaben mit der Metallschicht wahrgenommen werden können.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch eine maximal 500 µm dicke Metallschicht, mit anderen Worten durch eine Metallfolie gelöst, die einen effektiven Porendurchmesser aufweist, der bis zu einem Zwölftel, vorzugsweise bis zu einem Fünfzehntel der Schichtdicke der Metallschicht beträgt. Als Poren sind hier die Kanäle zu verstehen, die die durch die Schicht hindurchgehende

offene Porosität erzeugen. Gelegentliche „Hohlräume“ aufgrund von Inhomogenitäten stellen keine Poren im Sinne des Anspruchs dar.

5 Die vorgenannten Hohlräume aufgrund von Inhomogenitäten spielen erfahrungsgemäß keine Rolle, wenn die Schichtdicke einer erfindungsgemäß aus Partikeln bzw. aus Pulver hergestellten porösen Schicht wenigstens dreimal größer als der mittlere Partikeldurchmesser ist. Wird die anspruchsgemäße Schicht aus Partikeln oder Pulvern 10 erfindungsgemäß hergestellt, so beträgt der effektive Porendurchmesser insbesondere bis zu einem Viertel, vorzugsweise bis zu einem Fünftel des mittleren Partikel- bzw. Pulverkörnerdurchmessers des eingesetzten Pulvers.

15 Liegt beispielsweise eine 500 μm dicken Metallschicht vor, so beträgt die effektive Größe der Poren, die die durchgehende (offene) Porosität bewirken, bis zu 500/12 mm, also bis zu ca. 40 μm . Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß Substanzen kleiner als ca. 40 μm 20 sein müssen, um die Metallschicht passieren zu können.

Wurde eine Metallschicht aus Pulvern der Größe 50 μm erfindungsgemäß hergestellt, so sollte die Schichtdicke wenigstens dreimal so dick wie der Pulverdurchmesser, also wenigstens 150 μm betragen, um auf Inhomogenitäten 25 des Materials zurückzuführende Hohlraumprobleme zuverlässig zu vermeiden. Der effektive Porendurchmesser der Schicht beträgt dann regelmäßig bis zu 50/4 μm (3*50/12 μm), vorzugsweise bis zu 50/5 μm (3*50/15 μm).

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung beträgt die Schichtdicke der Metallfolie maximal 100 µm, vorzugsweise nicht mehr als 50 µm. Die effektive Porengröße im vorgenannten Sinne beträgt in allen Fällen maximal 1/12 der Schichtdicke.

Das Metall erlaubt erhöhte Temperaturen, verhält sich duktil, mechanisch stabil und ist elastisch. Darüber hinaus ist das Material problemlos sterilisierbar. Die Schichtdicke der Schicht bzw. Folie kann im Vergleich zu einem Vlies oder einem Gewebe in engen Toleranzgrenzen hergestellt werden. Auch ist die Herstellung insbesondere im Vergleich zu einem Gewebe kostengünstig.

Die Schicht besteht vorzugsweise aus Metallen, die sinterfähig sind. Metalle, die diese Eigenschaft im Sinne des Anspruchs aufweisen, bilden während eines Sinterungsprozesses Sinterbrücken zwischen einzelnen metallischen Pulverkörnern. Stahl, Edelstahl, Bronze und Nickel bilden Sinterbrücken im vorgenannten Sinne. Diese lassen sich besser als Reaktivmetalle wie Aluminium und Titan sintern.

Die anspruchsgemäße Metallschicht kann durch das aus dem keramischen Bereich bekannte Foliengießen hergestellt werden. Hierfür wird zunächst ein Gießschlicker, mit anderen Worten eine Suspension bereitgestellt. Der Schlicker weist Metallpulver auf. Der mittlere Durchmesser des Metallpulvers ist kleiner als ein Drittel der herzustellenden Schichtdicke zu wählen.

Das genannte Verhältnis von Metallpulver zur Schichtdicke stellt sicher, daß die Schicht aus mehreren Lagen Pulverkörnern besteht. So werden durch die Schicht hindurchgehende „Löcher“ vermieden, die erheblich größer als die gewünschte effektive Porengröße sind. Je mehr Lagen Pulver möglich sind, desto zuverlässiger treten keine „hindurchgehenden Löcher“ auf.

Nachteilhaft nimmt mit der Anzahl der Pulverlagen der Strömungswiderstand zu. Nach derzeitigem Kenntnisstand sollte eine Metallschicht daher bevorzugt aus 5 bis 10 Pulverlagen aufgebaut sein.

Der Schlicker besteht neben dem Pulver aus einem Lösungsmittel, Dispergator, Binder und erforderlichenfalls aus einer Substanz zur Anpassung der Viskosität des Schlickers an eine eingesetzte Gieß- oder Sprühvorrichtung.

Je dünner beispielsweise der Ausgußschlitz bei einer verwendeten Gießvorrichtung ist, desto dünnflüssiger muß der Schlicker sein. Diese Anpassung erfolgt im Bedarfsfall durch die Substanz zur Anpassung der Viskosität.

Als Lösungsmittel eignet sich insbesondere Isopropanol, aber auch Toluol, Wasser etc.. Als Dispergator kann Phtalsäurebis-(2 ethylhexylester) eingesetzt werden. Als Binder eignet sich beispielsweise Polyvinylbutyral. Als Substanz zur Anpassung der Viskosität an apparative Gegebenheiten kann Fischöl verwendet werden.

Bei der Auswahl des Schlickers ist darauf zu achten, daß die nachfolgende Sinterung möglichst wenig behindert wird. Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff dürfen im Sinterprodukt daher in nicht zu hohen Konzentrationen auftreten. Oxid-, Carbid-, Nitridbildungen sind während der Sinterung zu vermeiden. Der Schlicker sollte also aus Substanzen bestehen, die zwecks Einhaltung der vorgenannten Anforderungen thermisch leicht zersetzbar sind.

Soll eine freitragende Schicht hergestellt werden, so enthält der Schlicker vorzugsweise noch ein Trennmittel wie Polyethylenglykol. Das Trennmittel bewirkt, daß eine getrocknete, aus dem Schlicker hergestellte Schicht von einem Träger ausreichend komplikationslos gelöst werden kann.

Der Schlicker wird auf einen Träger schichtförmig aufgetragen. Als Träger eignet sich z. B. eine Kunststoff- oder Metallfolie.

Der Schlicker wird getrocknet und vom Träger abgezogen, bzw. abgelöst, falls eine freitragende Metallschicht hergestellt werden soll. Anschließend wird dieser Grünling gesintert.

Alternativ kann die anspruchsgemäße, poröse Metallfolie mittels des aus DE 41 20 706 bekannten Spray-Verfahrens aus der Suspension, also aus dem Schlicker hergestellt werden.

Die Schicht kann in einem vorteilhaften weiteren Verfahrensschritt durch Walzen kalibriert werden. Auf

diese Weise wurde beispielsweise eine 117 μm dicke Folie auf exakt 100 μm Dicke gewalzt. Die Metallschicht kann so hinsichtlich ihrer Dicke reproduzierbar hergestellt werden.

5 Alternativ läßt sich mittels Walzens die Porengröße definiert verkleinern. Es kann so eine definierte Porengröße reproduzierbar hergestellt werden. Der Strömungswiderstand bzw. die Durchflußrate ist folglich bei der verfahrensgemäß hergestellten Schicht kalibrierbar.

10 Die anspruchsgemäße Schicht kann als Filter, zu Schallschutzzwecken oder bei Flammenrückschlagsperren eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist die Schicht fest mit der Innenwand eines Rohres verbunden.
15 Das Rohr ist durchgehend porös, wenn es als Filter eingesetzt werden soll. Die effektive Porengröße im Rohr ist dann vorzugsweise größer als die der metallischen Schicht, um zu geringen Strömungswiderständen zu gelangen. Das Rohr fungiert dann also als Träger.

20 Weist ein solches Rohr keine durchgehenden Poren auf, so kann die metallische Schicht z. B. als Katalysator oder zur Erzeugung einer turbulenten Strömung im Rohr dienen.

Zur Herstellung eines solchen Rohres mit poröser Innenschicht wird z. B. zunächst eine Suspension (Schlicker)
25 wie in DE 41 20 706 hergestellt. Diese Suspension wird dosiert in ein rotierendes, je nach Anwendungszweck poröses Rohr eingespeist. Durch Rotation des Rohres wird

die Suspension gleichmäßig und schichtförmig auf der Innenwand abgeschieden. Während des Rotationsvorgangs trocknet die Suspension. Ist die gewünschte Schichtdicke erreicht, so wird die Zufuhr der Suspension gestoppt. Sobald der Trocknungsvorgang beendet ist, wird die Rotation beendet. Anschließend wird das Rohr mit der getrockneten Suspension, also mit dem Grünling gesintert.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des vorgenannten Herstellungsverfahrens wird im Falle eines porösen Rohres dieses von außen abgedichtet. So wird verhindert, daß Suspension im Übermaß in die Poren des Rohres eindringen kann, wenn diese größer als der Pulverdurchmesser sind.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens wird die Suspension mittels eines Röhrchens in das Rohr mit der offenen Porosität eingespeist. Das Röhrchen wird definiert in dem Rohr bewegt. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Verteilung der Suspension im Rohr sichergestellt.

In einer alternativen Ausführungsform des Verfahrens wird ein Sprühkopf in das Rohr eingeführt. Der Sprühkopf oder das Rohr rotiert. Auf diese Weise werden die Innenwände des Rohrs besprüht. Dieses Verfahren entspricht dem aus DE 41 20 706 bekannten Spray-Verfahren. Es wird insbesondere bei Rohren mit einem Innendurchmesser von mehr als 50 mm eingesetzt.

In der Figur wird ausschnittsweise ein Rohrwand 2 mit offener Porosität im Querschnitt gezeigt, auf der verfahrensgemäß eine Metallschicht 1 als Innenbeschichtung aufgebracht worden ist. Die Innenbeschichtung ist in der aus der Figur ersichtlichen Weise maximal 500 μm dick.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Für die Herstellungsart „Foliengießen“ wird ein Schlicker mit folgenden Bestandteilen hergestellt:

Einwaage von 100 g Edelstahlpulver, mittlerer Pulverdurchmesser $\leq 16 \mu\text{m}$

14,4 g	Toluol	26 Gew.-%
	Isopropanol	3 Gew.-%
	Methylethylketon	1 Gew.-%

0,56 g	Polyvinylbutyral	- 98
1,0 g	Polyethylenglykol	- 400
1,0 g	Phtalsäurebis - (2 ethylhexylester)	

Die Einwaage wird 2-2,5 h gemischt, z.B. im Taumelmischer und dann unmittelbar auf einer Foliengießbank ausgegossen auf Dicken von z.B. 60 μm , 120 μm oder dicker (erprobt bis 400 μm).

Nach dem Trocknen (ca. 3 h) und Abziehen der Schicht folgt der Sinterprozeß. Hier wurden Sinterungen bei 950° C für 1-3 Stunden in Vakuum ($< 10^{-2}$ mbar), Argon oder Argon + 4 Vol.-% Wasserstoff in einem Rohrofen durchgeführt. Das Produkt ist eine flexible, poröse Metallfolie mit einer relativen Dichte zwischen 55 % und 69 %. Das Porenmaximum liegt bei dem genannten Pulver bei einem Durchmesser von ca. 5-7 μm .

Für eine Herstellung mittels des aus DE 41 20 706 bekannten Spray-Verfahrens wird zunächst die Spritzsuspension durch Mischung von Binderlösung und Pulver im Verhältnis 2 : 1 (Vol. Anteile) hergestellt. Als Binderlösung wurde eine 9%ige (Gew.-%) Schellack-Ethanol-lösung verwendet und als Metallpulver ein gasverdüstes Edelstahlpulver 316 L mit einem Korndurchmesser $< 16 \mu\text{m}$.

Nach ca. 8 h Homogenisierung im Taumelmischer kann die Suspension unmittelbar in einer geeigneten Anlage verspritzt werden.

Das geschieht durch Aufspritzen von 50 - 200 μm dicken Schichten auf Polyethylen-Folien (PE-HD 0,2 mm).

Nach Antrocknen (5-10 min) wird die gewünschte Folienform mit einem Stanz- oder Schneidewerkzeug ausgeschnitten: hier \varnothing 93 mm mit Stanzwerkzeug. Nach 1-2 Stunden Trockenzeit (hier 2 h) wird die PE-Folie von der Grünfolie abgezogen. Die Sinterung wurde bei 950°C, 1 Stunde im Vakuum durchgeführt. Das Produkt hat eine

relative Dichte von 63% und ein Porenmaximum bei ca. 6 μm .

Für eine Innenbeschichtung von porösen Trägerrohren wurde als Pulverwerkstoff Edelstahl 316 L, $\varnothing_{\text{Pulverkörner}} < 5 \mu\text{m}$ eingesetzt. Die Binderlösung ist eine 9%ige Schellacklösung (Schellack-Ethanol). Die Spritzsuspension besteht aus einer Mischung aus Pulver und Binderlösung im Verhältnis 1 : 2.

Pulver und Binderlösung werden 8 Stunden im Taumelmischer homogenisiert. Zur Innenbeschichtung wird das zu beschichtende Rohr (hier $\varnothing_i = 15 \text{ mm}$, Länge = 400 mm) in Rotation versetzt (hier ca. 60 Umdrehungen/min) und über einen mit konstanter Geschwindigkeit verfahrbaren Dosierkopf ($\varnothing 3 \text{ mm}$) Suspension in das Rohr eindosiert. Nach ca. 5 minütiger Trockenzeit wird das Rohr in den Sinterofen eingesetzt und bei 950° C, 1 Stunde lang im Vakuum gesintert. Innenbeschichtungen mit Porositäten zwischen 30 und 50% wurden so in einem Dickebereich zwischen 20 und 300 μm hergestellt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Metallschicht mit offener Porosität, mit einer Schichtdicke von maximal 500 μm , wobei der effektive Durchmesser der durchgehenden Poren maximal ein Zwölftel der Schichtdicke beträgt.
2. Metallschicht nach vorhergehendem Anspruch, bestehend aus einem sinterfähigen Metall und zwar insbesondere aus Stahl, Edelstahl, Bronze oder Nickel.
3. Metallschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die als Innenwand eines Rohres mit einer oder ohne eine offene Porosität ausgestaltet ist.
4. Verfahren zur Herstellung einer Metallschicht mit offener Porosität, indem eine Suspension, die Metallpulver, Dispergator sowie Substanzen zur Anpassung der Viskosität aufweist, auf einen Träger schichtförmig aufgebracht, hierauf getrocknet und anschließend gesintert wird, wobei die Schichtdicke der auf den Träger aufgetragenen Suspension so gewählt worden ist, daß die Schichtdicke der Metallschicht nach der Sinterung wenigstens dreimal so dick wie der mittlere Pulverdiameter des Metallpulvers ist.

5. Verfahren zur Herstellung einer Metallschicht mit offener Porosität nach vorhergehendem Verfahrensanspruch, bei dem die getrocknete metallische Schicht vor der Sinterung vom Träger abgezogen wird.

5

6. Verfahren zur Herstellung einer Metallschicht mit offener Porosität nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, bei dem die gesinterte Metallschicht gewalzt wird.

10

7. Verfahren zur Herstellung einer Metallschicht mit offener Porosität nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Träger die Innenwand eines Rohres mit offener Porosität eingesetzt wird.

15

8. Verfahren zur Herstellung einer Metallschicht mit offener Porosität nach vorhergehendem Anspruch, bei dem das Rohr während der Auftragung und Trocknung der Suspension rotiert.

20

9. Verfahren zur Herstellung einer Metallschicht mit offener Porosität nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Außenwand des porösen Rohres durch ein Dichtmittel bis zur Trocknung der Suspension abgedichtet ist.

25

1/1

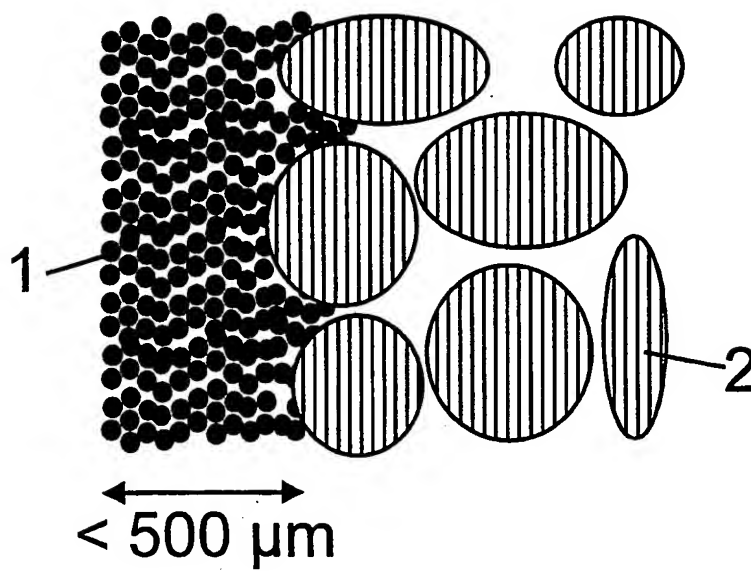


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/DE 98/00594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C24/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 181 (M-156), 17 September 1982 & JP 57 088967 A (SHOWA ALUM CORP), 3 June 1982 see abstract	1,4
X	& JP 57 088 967 A (SHOWA ALUM CORP) 3 June 1982 see page 335 - page 337 ---	1,4
X	DE 23 23 878 A (UNION CARBIDE CORP) 21 November 1974 see claim 1 ---	1
X	EP 0 436 834 A (DEGUSSA) 17 July 1991 see column 3, line 2-40 ---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 1998

Date of mailing of the international search report

10/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Flink, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/00594

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 855 638 A (PILLIAR R) 24 December 1974 see claims 1,9 ----	1
X	FR 2 520 265 A (THERMO ELECTRON CORP) 29 July 1983 see page 2, line 5 - page 3, line 7 ----	4
A	WO 94 19510 A (MAUBEUGE FER ;BRETEZ MICHEL (FR)) 1 September 1994 see page 10, line 31 - page 13, line 6 -----	4,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/00594

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2323878	A	21-11-1974	NONE	
EP 0436834	A	17-07-1991	DE 4000302 C CA 2033668 A JP 5112419 A US 5094689 A	25-07-1991 09-07-1991 07-05-1993 10-03-1992
US 3855638	A	24-12-1974	CA 962806 A DE 2127843 A FR 2095854 A CH 540044 A GB 1316809 A	18-02-1975 16-12-1971 11-02-1972 28-09-1973 16-05-1973
FR 2520265	A	29-07-1983	DE 3301794 A JP 58129191 A	04-08-1983 02-08-1983
WO 9419510	A	01-09-1994	FR 2701719 A CA 2155420 A EP 0685004 A	26-08-1994 01-09-1994 06-12-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C24/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 181 (M-156), 17. September 1982 & JP 57 088967 A (SHOWA ALUM CORP), 3. Juni 1982 siehe Zusammenfassung	1,4
X	& JP 57 088 967 A (SHOWA ALUM CORP) 3. Juni 1982 siehe Seite 335 - Seite 337	1,4
X	DE 23 23 878 A (UNION CARBIDE CORP) 21. November 1974 siehe Anspruch 1	1
X	EP 0 436 834 A (DEGUSSA) 17. Juli 1991 siehe Spalte 3, Zeile 2-40	1
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. August 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Flink, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 855 638 A (PILLIAR R) 24. Dezember 1974 siehe Ansprüche 1,9 ----	1
X	FR 2 520 265 A (THERMO ELECTRON CORP) 29. Juli 1983 siehe Seite 2, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 7 ----	4
A	WO 94 19510 A (MAUBEUGE FER ;BRETEZ MICHEL (FR)) 1. September 1994 siehe Seite 10, Zeile 31 - Seite 13, Zeile 6 -----	4,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/00594

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2323878	A	21-11-1974	KEINE		
EP 0436834	A	17-07-1991	DE	4000302 C	25-07-1991
			CA	2033668 A	09-07-1991
			JP	5112419 A	07-05-1993
			US	5094689 A	10-03-1992
US 3855638	A	24-12-1974	CA	962806 A	18-02-1975
			DE	2127843 A	16-12-1971
			FR	2095854 A	11-02-1972
			CH	540044 A	28-09-1973
			GB	1316809 A	16-05-1973
FR 2520265	A	29-07-1983	DE	3301794 A	04-08-1983
			JP	58129191 A	02-08-1983
WO 9419510	A	01-09-1994	FR	2701719 A	26-08-1994
			CA	2155420 A	01-09-1994
			EP	0685004 A	06-12-1995